

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-289732

(43)Date of publication of application : 27.10.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 6/18

H01M 6/22

(21)Application number : 09-307076

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 10.11.1997

(72)Inventor : MURAI MICHIO

INUZUKA TAKAYUKI

YOSHIDA YASUHIRO

HAMANO KOJI

SHIODA HISASHI

AIHARA SHIGERU

SHIRAGAMI AKIRA

(30)Priority

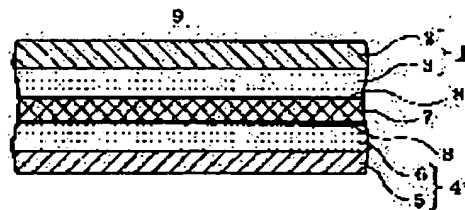
Priority number : 09 27924 Priority date : 12.02.1997 Priority country : JP

(54) BATTERY ADHESIVE AND BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase adhesion between an electrode and a separator as well as a battery discharge characteristic over a wide range of temperature by heating, cross-link polymerizing and hardening an organic vinyl compound containing two or more vinyl groups in a single molecule.

SOLUTION: A battery is manufactured, so as to have an electrode laminate 9 with a separator 7 bonded for holding an electrolyte between a positive electrode 1 with a positive electrode active material layer 3 bonded to a positive electrode current collector 2, and a negative electrode 4 with a negative electrode active material layer 6 bonded to a negative electrode current collector



BEST AVAILABLE COPY

5. Also, an adhesive 8 for bonding the electrodes 1 and 4, and the separator 7 contains an organic vinyl compound containing two or more vinyl groups in one molecule. As a result, and adhesive even with a high ionic conductivity to form a battery body having good electrical contact between an electrode and an electrolytic layer over a wide temperature range can be provided without using a sturdy outer can for applying external pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-289732

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int. Cl.⁶
H 0 1 M 10/40
6/18
6/22

識別記号

P I

H 0 1 M 10/40
6/18
6/22

Z
E
C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-307076

(22) 出願日 平成9年(1997)11月10日

(31) 優先権主張番号 特願平9-27924

(32) 優先日 平9(1997)2月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 村井 道雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 犬塚 隆之

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 吉田 寛弘

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 宮田 金雄 (外2名)

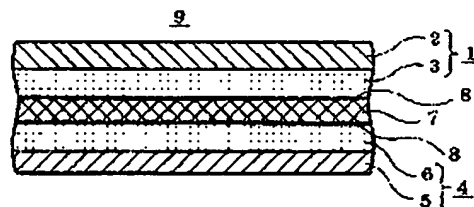
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用接合剤及びそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 薄型で、安全性が高く、広い温度範囲で信頼性が確保され、充放電特性に優れた実用的な二次電池を得るための電池用接合剤及びそれを用いた電池を提供する。

【解決手段】 正極1と、負極4と、電解液を保持するセパレータ7とを具備するリチウムイオン二次電池において、正極1とセパレータ7および負極4とセパレータ7を接合する接合剤8として、1分子中に2個以上のビニル基を含む有機ビニル化合物を含むものを用い、反応硬化させ接合した。



- | | |
|------------|------------------|
| 1 : 正極 | 6 : 負極活物質層 |
| 2 : 正極集電体 | 7 : セパレータ (電解質層) |
| 3 : 正極活物質層 | 8 : 接合剤 |
| 4 : 負極 | 9 : 電極積層体 |
| 5 : 負極集電体 | |

(2)

特開平10-289732

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体に接着された活物質層をセパレータに接着する電池用接着剤であって、この接着剤が、1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物を少なくとも1種類含むことを特徴とする電池用接着剤。

【請求項2】 1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物が、アクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルであることを特徴とする請求項1記載の電池用接着剤。

【請求項3】 接着剤に、1分子中にビニル基を1個含む有機ビニル化合物を少なくとも1種類混合してなることを特徴とする請求項1または2記載の電池用接着剤。

【請求項4】 1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物に、反応触媒を混合してなることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の電池用接着剤。

【請求項5】 接着剤に、リチウム塩及び非プロトン性有機溶媒を混合してなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の電池用接着剤。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載の電池用接着剤を用いて、活物質層を集電体に接着した一対の電極の活物質層面と、セパレータとを接着してなる電極積層体を有することを特徴とする電池。

【請求項7】 活物質層とセパレータとの接着強度が、活物質層と集電体との接着強度に比べ、同等以上であることを特徴とする請求項6記載の電池。

【請求項8】 電極積層体の複数を備えることを特徴とする請求項6または7記載の電池。

【請求項9】 電極積層体の複数が、正極と負極を切り離された複数のセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項10】 電極積層体の複数が、正極と負極を巻き上げられたセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項11】 電極積層体の複数が、正極と負極を折り畳んだセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項8記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば携帯用電子機器等に使用される二次電池に関するものである。詳しくは、薄型等の任意の形状の二次電池を製造し得る電池用接着剤及びそれを用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 携帯用電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きい。その実現のためには電池の性能向上と小型化が不可欠であり、そのために、現在種々の電池開発、改良が進められている。電池に要求されている特性は、高電圧、高エネルギー密度、信頼性、形状の任意

性などである。リチウムイオン電池は、これまでの電池の中で最も高電圧かつ高エネルギー密度が実現されることが期待される二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。

【0003】 リチウムイオン電池はその主要な構成要素として正極及び負極の一対の電極とこの電極に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用されているリチウムイオン電池においては、正極には活物質としてのリチウム-コバルト複合酸化物等の粉末を集電体に塗布し板状にしたもの、負極には活物質としての炭素系材料の粉末を集電体に塗布し板状にしたものが用いられている。イオン伝導層に関してはポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔質フィルムであるセパレータを挟み、非水系の電解液で満たされたものが用いられている。

【0004】 従来のリチウムイオン電池においては、例えば特開平8-83608号公報に示されるように、正極とセパレータおよび負極とセパレータの面の電氣的接触を維持するために、これらに金属等の強固な外装缶により外部から圧力を与えることにより、全ての面内の接触を保つ必要がある。

【0005】 また、例えば特開平5-159802号公報に記載された固体二次電池の例では、イオン伝導性固体電解質の層と電極材料の層を熱可塑性樹脂接着剤で加熱接着することにより、電池を一体化する製造方法が示されている。この場合、電極と固体電解質層とを一体化することにより電氣的接触を維持しているため外部から圧力を加えなくとも電池として働くものである。さらに薄型電池に関しては、米国特許5,460,904号に記載されているように、イオン伝導体に高分子ゲルを用いたものが知られているが、この薄型電池においては高分子ゲルとしてポリフッ化ビニリデンからなる接着剤を用いることにより、正極、セパレータおよび負極を一体化させることが特徴となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従来の電池は以上のようにより構成されているので、電極とイオン伝導層を電氣的に十分に接触させるために、外部から圧力をかけ得るような金属等でできた強固な外装缶を使用しなければならず、その結果電池の体積、重量における、発電部以外である外装缶の占める割合が大きくなり、エネルギー密度の高い電池を形成するには不利であるという問題点があった。

【0007】 また、電極と固体電解質層を接着剤で接合した電池においては、電極-電解質界面が固体の接着剤で覆われているため、イオン伝導性の観点から、例えば上記の液体電解質を用い外装缶で外部から圧力をかけるタイプの電池に比べ不利である。また接着剤を使用した場合においても液体電解質と同等以上のイオン伝導性を有する接着剤は一般に見いだされておらず、液体電解質を用いた電池と同等の電池特性を得ることができない。

(3)

特開平10-289732

3

【0008】さらに、高分子ゲルとしてポリフッ化ビニリデンを用いる薄型電池においては、ポリフッ化ビニリデンが熱可塑性を有するために、その接着力は温度に影響されやすく、特に高温時では接着力が低下する欠点がある。

【0009】本発明は上記のような問題点を解決するためになされたものであり、電極と電解質層（セパレータ）との接合によって、外部から圧力を与えるための強固な外装部を使用することなく、広い温度範囲にて電極－電解質層間の良好な電気的接触を有する電池体を形成せしめるための、良好なイオン伝導度を有する接着剤と、この接着剤により薄型、軽量で、かつ信頼性が高く、電池充放電特性が優れた電池を得ることを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、集電体に接着された活物質層をセパレータに接着する電池用接着剤であって、この接着剤が、1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物を少なくとも1種類含むことを特徴とする電池用接着剤である。

【0011】請求項2に係る発明は、請求項1記載の電池用接着剤において、1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物が、アクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルであるものである。

【0012】請求項3に係る発明は、請求項1または2記載の電池用接着剤において、接着剤に、1分子中にビニル基を1個含む有機ビニル化合物を少なくとも1種類混合してなるものである。

【0013】請求項4に係る発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載の電池用接着剤において、1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物に、反応触媒を混合してなるものである。

【0014】請求項5に係る発明は、請求項1ないし4のいずれかに記載の電池用接着剤において、接着剤に、リチウム塩及び非プロトン性有機溶媒を混合してなるものである。

【0015】請求項6に係る発明は、請求項1ないし5のいずれかに記載の電池用接着剤を用いて、活物質層を集電体に接着した一対の電極の活物質層面と、セパレータとを接着してなる電極積層体を有する電池である。

【0016】請求項7に係る発明は、請求項6記載の電池において、活物質層とセパレータとの接着強度が、活物質層と集電体との接着強度に比べ、同等以上であるものである。

【0017】請求項8に係る発明は、請求項6または7記載の電池において、電極積層体の複数層を備えるものである。

【0018】請求項9に係る発明は、請求項8記載の電池において、正極と負極とを、切り離された複数のセパ

4

レータ間に交互に配置することにより形成されたものである。

【0019】請求項10に係る発明は、請求項8記載の電池において、電極積層体の複数層が、正極と負極とを、巻き上げられたセパレータ間に交互に配置することにより形成されたものである。

【0020】請求項11に係る発明は、請求項8記載の電池において、電極積層体の複数層が、正極と負極とを、折り畳んだセパレータ間に交互に配置することにより形成されたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明者らは、電解質層（セパレータ）と電極板の好ましい接着方法に関し、鋭意検討した結果、本発明に達した。すなわち、本発明は、図1に示すように、正極集電体2に正極活物質層3を接着した正極1と、負極集電体5に負極活物質層6を接着した負極4との間に、電解液を保持するセパレータ7を接合した構成の電極積層体9を備える電池を製造するにあたり、正極1とセパレータ7および負極4とセパレータ7とを接合する接着剤8に関するものである。

【0022】本発明の特徴は、電極1、4とセパレータ7とを接着する接着剤8の組成にあり、接着剤8が、1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物を含むものである。

【0023】本発明者は、二次電池であって、いかに薄型で信頼性が確保され、なおかつ広い温度範囲で充放電効率を高くするに関し、種々の研究を怠らな結果、接着剤8として1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物を用いることにより、薄型等の任意の形状化が可能で信頼性が確保され、なおかつ広い温度範囲で充放電効率が高い二次電池を作製できることを見だし、本発明を完成させたのである。

【0024】即ち、本発明者の研究によれば、接着剤8として1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物を用いることにより、この有機ビニル化合物が加熱により架橋重合して硬化するために、接着剤8は広い温度範囲で電池を一体化せしめ得る接着強度を有することができるとともに、接着剤8が電解液によってゲル化する成分を含み、ゲル化した成分が電解液を保持することによってイオン伝導性をも確保できたものと考えられる。

【0025】上記1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物には、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸1、3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1、6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリブチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパンなどの化合物もしくはこれらを組み合わせる混合物が使用可能である。

(4)

特開平10-289732

5

6

【0026】上記1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物の中でも、入手性、取り扱いの簡便さの観点からアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルを用いることが望ましい。

【0027】上記1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物に、1分子中にビニル基を1個しか含まない有機ビニル化合物を共重合させて、接着せしめることも可能である。

【0028】上記1分子中にビニル基を1個含む有機ビニル化合物には、メタクリル酸メチル(MMA)、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸1-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、スチレン、塩化ビニル、アクリロニトリルなどの化合物、もしくはこれらを組み合わせてなる混合物、もしくはこれらの化合物からなる重合体が使用可能である。

【0029】また、必要に応じて反応触媒を有機ビニル化合物に添加することによって、加熱による架橋重合を促進することができる。上記反応触媒には、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等が挙げられる。

【0030】さらに、本発明者の研究によれば、接着剤8にリチウム塩、非プロトン性有機溶媒が含まれる場合、電池充放電特性が特に良くなることがわかった。この原因について詳細は不明であるが、接着剤にリチウム塩と非プロトン性有機溶媒が含まれる場合、接着剤8自身がイオン伝導性を有するためと考えられる。

【0031】上記リチウム塩には、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiI 、 LiBr 、 LiSCN 、 $\text{Li}_2\text{B}_6\text{Cl}_{10}$ 、 LiCF_3CO_2 等を挙げることができる。

【0032】また、非プロトン性有機溶媒として、プロピレンカーボネート、γ-ブチラクトン、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルカーボネート、ジメチルカ

ーボネート、スルホラン、3-メチルスルホラン、tert-ブチルエーテル、iso-ブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン等を挙げることができる。

【0033】電池の構造としては、図1で示されるようなセパレータに電極を貼り合わせた電極層体の単層構造の他に、図2で示されるような電極層体を複数層積層することにより得られる平板状積層構造、もしくは図3、図4で示されるような電極とセパレータを長円状に巻き込み形成した電極層体を複数層有する平板状巻型構造等の多層構造が考えられる。接着強度と高イオン伝導性が確保できたので、多層構造の電池としても、強固な外装缶を必要とせず、コンパクトで、かつ高性能で電池容量が大きな多層構造電池が得られる。

【0034】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本実施例1～24及び比較例1～3における電池の基本的な構成は、図1に説明するものを用い、この電池の接着強度と電池充放電特性を測定し、表1に本実施例及び比較例に用いた接着剤の組成とともに示している。

【0035】なお、電池の接着剤強度は、正極1、負極4とセパレータ7を、それぞれの接着剤8により貼り合わせた試験片(10mm×100mm×0.2mm)の剥離強度を測定した。試験装置には東洋ボールドウィン社製UTM11-20を用い、引張速度4mm/min、測定温度25℃、70℃で測定した。電池充放電特性は、例えば電池便覧(電池便覧編集委員会編 丸善平成2年発行)に記載されている方法で、以下の条件で測定した。

充電：定電流+定電圧法 上限電圧4.2V

放電：定電流 下限電圧2.5V

電流値：33.3mA

充放電効率=放電された電気容量÷充電された電気容量

【0036】

【表1】

(5)

特開平10-289732

7

8

		陽極材料					接合強度		電圧降下 抵抗性		
		MMA	EGDM	HDDM	PEODM	PMPPMA	電解液	PNOMA		正極- セパレータ	負極- セパレータ
実 施 例	1	75	25						○	○	○
	2	50	50						○	○	○
	3	25	75						○	○	○
	4	0	100						○	○	○
	5	75		25					○	○	○
	6	50		50					○	○	○
	7	25		75					○	○	○
	8	0		100					○	○	○
	9	75			25				○	○	○
	10	50			50				○	○	○
	11	25			75				○	○	○
	12	0			100				○	○	○
	13	75				25			○	○	○
	14	50				50			○	○	○
	15	25				75			○	○	○
	16	0				100			○	○	○
	17	50	50				50		○	○	●
	18	50	50				100		○	○	●
	19	50	50				250		○	○	●
	20	50	50				350		○	○	●
	21	50	50				450	30	○	○	●
	22	50	50				400	100	○	○	●
	23	50	50				400	500	○	○	●
	24	50	50				400	500	○	○	●
比 較 例	1	MMA							△	△	○
	2	スチレン							×	×	×
	3	ポリプロピレン							△	△	○

【0037】実施例1～4.

〈正極の作製〉 LiCO_2 を87重量%、黒鉛粉を8重量%、ポリフッ化ビニリデンを5重量%に調整した正極活物質ペーストを、ドクターブレード法で厚さ300 μm に調整しつつ塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に正極集電体2となる厚さ30 μm のアルミニウム網を載せ、さらにその上部にドクターブレード法で厚さ300 μm に調整して正極活物質ペーストを塗布した。これを60℃の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にして積層体を形成した。この積層体を400 μm になるように圧延することにより正極集電体2に正極活物質層3を積層した正極1を作製した。この正極1を電解液に浸漬させた後に正極活物質層3と正極集電体2との接合強度を測定したところ、25℃で20gf/cm、70℃で15gf/cmの値を示した。

【0038】〈負極の作製〉メソフェーズマイクロピースカーボン（大阪ガス製）を95重量%、ポリフッ化ビニリデンを5重量%に調整した負極活物質ペーストを、ドクターブレード法で厚さ300 μm に調整しつつ塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に負極集電体5となる厚さ20 μm の帯状の銅網を載せ、さらにその上部

30 にドクターブレード法で厚さ300 μm に調整して負極活物質ペーストを塗布した。これを60℃の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にして積層体を形成した。この積層体を400 μm になるように圧延することにより、負極集電体5に負極活物質層6を積層した負極4を作製した。この負極4を電解液に浸漬させた後に負極活物質層6と負極集電体5との接合強度を測定したところ、25℃で12gf/cm、70℃で7gf/cmの値を示した。

【0039】〈接合剤の調製〉ジメタクリル酸エチレングリコール（以下、EGDMと略する）とメタクリル酸メチル（以下、MMAと略する）を上記表1に示したような重量部数で混合し、その混合物100当量に対して1当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接合剤を作製した。

【0040】〈接合強度試験の試験片作製〉セパレータ7として用いる多孔性ポリプロピレンシート（ヘキスト製、商品名セルガード#2400）に上記調製した接合剤を塗布し、そこに作製した正極1及び負極4を密着させて所定厚さになるように貼り合わせた後、80℃で2時間加熱プレスし、接合剤を架橋させた後、所定の

(5)

特開平10-289732

9

10

サイズに切り出した。

【0041】〈電池の作製〉55mm角に切り出した多孔性ポリプロピレンシート（ヘキスト製、商品名セルガード#2400）からなるセパレータ7の両面に上記調製した接着剤を塗布し、そこに正極1及び負極4を密着させて所定厚さになるように貼り合わせた後、80℃で2時間加熱プレスし、電極積層体を得た。さらにこの電極積層体をアルミラミネートフィルム袋に挿入し、減圧下で電解液を含浸させた後、ヒートシールで封口処理を行うことにより、フィルム状電池（サイズ：50mm×50mm×0.4mm）を作製した。

【0042】実施例5～8。上記実施例1～4における接着剤に代えて、ジメタクリル酸1、6-ヘキサジオール（以下、HDDMと略する）とMMAを表1に示したような重畳部数で混合し、その混合物100当量に対して1当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接着剤を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0043】実施例9～12。上記実施例1～4における接着剤に代えて、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（以下PEGDMと略する）とMMAを表1に示したような重畳部数で混合し、その混合物100当量に対して1当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接着剤を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0044】実施例13～16。上記実施例1～4における接着剤に代えて、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン（以下、TMPTMAと略する）とMMAを表1に示したような重畳部数で混合し、その混合物100当量に対して1当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接着剤を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0045】実施例17～20。上記実施例1～4における接着剤に代えて、TEGDM、MMA、電解液（三変化学製、商品名ソルライト、L:PF₆/EC:DEC=1:1 1mol/l）を表1に示したような重畳部数で混合し、TEGDMとMMAの混合物100当量に対して3当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接着剤を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0046】実施例21～24。上記実施例1～4における接着剤に代えて、TEGDM、MMA、電解液（三変化学製、商品名ソルライト、L:PF₆/EC:DEC=1:1 1mol/l）、平均分子量100万のポリメタクリル酸メチル（以下PMMAと略する）を表1に示したような重畳部数で混合し、TEGDM、MMA及びPMMAの混合物100当量に対して3当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接着剤を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0047】比較例1。上記実施例1～4における接着剤に代えて、MMA100当量に対して1当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接着剤を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0048】比較例2。上記実施例1～4における接着剤に代えて、スチレン100当量に対して1当量のアゾビスイソブチロニトリルを溶解させた接着剤を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0049】比較例3。上記実施例1～4における接着剤に代えて、平均分子量180000のポリフッ化ビニリデン5重畳部とN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略する）95重畳部の混合物を用い、上記実施例1～4と同様に電池及び接着試験片を作製した。

【0050】上記実施例及び比較例で得られた接着試験片を用いて、接着剤の接着強度を下記○、×及び△の基準で判定し、結果を上記表1に示した。

○：25℃、70℃いずれの温度においても、接着強度が、活物質層3、6-集電体2、5間の接着強度以上の場合

△：25℃、70℃いずれかの温度において、接着強度が、活物質層3、6-集電体2、5間の接着強度未満の場合

×：25℃、70℃いずれの温度においても、接着強度が、活物質層3、6-集電体2、5間の接着強度未満の場合

【0051】また、上記実施例、比較例で得られた電池を用いて、充電-放電を100回繰り返し、充放電特性を下記●、○及び×の基準で判定し、結果を上記表1に示した。

●：100サイクル目の充放電効率が90%以上の場合

○：100サイクル目の充放電効率が70%以上の場合

×：100サイクル目の充放電効率が70%未満または電池の剥離により測定不可能な場合

【0052】上記表1の結果に明らかに示されているように、実施例1～24によれば、正極1-セパレータ7間及び負極4-セパレータ7間の接着強度が大きく、かつ電池充放電特性が優れた電池が得られる。

【0053】実施例25。負極および正極の作製。接着剤の調製を上記実施例1と同様に行い、2枚のセパレータのそれぞれ片面に調製した接着剤を塗布し、2枚のセパレータの接着剤塗布面の間に負極を挟み、密着させて貼り合わせた後、80℃で2時間加熱プレスし、接着剤のNMPを蒸発させ、2枚のセパレータ間に負極を接合した。

【0054】負極を挟んで接合したセパレータを所定の高さに打ち抜き、この打ち抜いたセパレータの一方の面に上記調製した接着剤を塗布し、所定の高さに打ち抜いた正極を貼り合わせ、セパレータ、負極、セパレータ、正極と順に接合した積層体を形成した。さらに、所

(7)

特開平10-289732

11

定の大きさに打ち抜いた別の負極を挟んで接合したセバレータの一面に上記調製した接着剤を塗布し、この別のセバレータの塗布面を、先に貼り合わせた上記積層体の正極の面に貼り合わせた。この工程を繰り返して、複数層の電極積層体を有する電池体を形成し、この電池体を加圧しながら乾燥し、図2に示すような平板状積層構造電池体を作製した。

【0055】この平板状積層構造電池体の正極及び負極集電体それぞれの端部に接続した集電タブを、正極同士、負極同士スポット溶接することによって、上記平板状積層構造電池体を電気的に並列に接続した。さらに、上記実施例1と同様に、この平板状積層構造電池体をアルミラミネートフィルム袋に挿入し、電解液を含浸させた後、封口処理して多層構造の電池を得た。

【0056】本実施例において、2枚のセバレータ間に上記と同様の方法で正極を密着させて貼り合わせ、正極を挟んだセバレータの一面に接着剤を塗布して、塗布面に負極を貼り合わせ、さらにこの負極の上に、2枚のセバレータ間に正極を貼り合わせた別のセバレータを貼り合わせる工程を繰り返してもよい。

【0057】実施例26、負極および正極の作製、接着剤の調製を上記実施例1と同様に行い、帯状の2枚のセバレータそれぞれの片面に調製した接着剤を塗布し、この塗布した面の間に帯状の正極を挟み、密着させて貼り合わせた後、80℃で2時間加熱プレスし、接着剤のNMPを蒸発させ、2枚のセバレータ間に正極を接合した。

【0058】正極を間に接合した帯状のセバレータの一方の面に調製した接着剤を塗布し、この一方の面を中にして上記セバレータの一端を所定角折り曲げ、折り目に所定の大きさに切断した負極を挟み、重ね合わせてラミネータに通した。引き続いて、上記帯状のセバレータの他方の面に調製した接着剤を塗布し、先に折り目に挟んだ負極と対向する位置に所定の大きさに切断した別の負極を貼り合わせ、これを挟むように上記帯状のセバレータを長円状に半周巻き上げ、さらに別の負極を貼り合わせつつ上記セバレータを巻き上げる工程を繰り返して、複数層の電極積層体を有する電池体を形成し、この電池体を加圧しながら乾燥し、図3に示すような平板状巻型積層構造電池体を作製した。

【0059】この平板状巻型積層構造電池体の負極集電体それぞれの端部に接続した集電タブをスポット溶接することによって電気的に並列に接続した。さらに、この平板状巻型積層構造電池体に、上記実施例1と同様に電解液を含浸させ、封口処理して多層の二次電池を得た。

【0060】本実施例では、帯状のセバレータ間に帯状の正極を接合したものを巻き上げつつ、間に所定の大きさの複数の負極を挟んで貼り合わせる例を示したが、逆に、帯状のセバレータ間に帯状の負極を接合したものを

12

貼り合わせる方法でも良い。

【0061】また、本実施例においてはセバレータを巻き上げる方法を示したが、帯状のセバレータ間に帯状の負極または正極を接合したものを折り畳みつつ、所定の大きさの正極または負極を間に挟み貼り合わせる方法でも良い。

【0062】実施例27、負極および正極の作製、接着剤の調製を上記実施例1と同様に行う。帯状の正極を帯状の2枚のセバレータ間に配置し、帯状の負極を一方のセバレータの外側に一定量突出させて配置する。予め、各セバレータの内側の面および負極を配置するセバレータの外側の面には、調製した接着剤を塗布しておく。負極の一端を一定量先行してラミネータに通し、次いで負極、セバレータ、正極、セバレータとを重ね合わせながらラミネータに通し帯状の積層物を形成した。その後、帯状の積層物の他方のセバレータの外側の面に調製した接着剤を塗布し、突出させた負極をこの塗布面に折り曲げて貼り合わせ、この折り曲げた負極を内側に包み込むようにラミネートした積層物を長円状に巻き上げ、図4に示すような複数層の電極積層体を有する電池体を形成し、この電池体を加圧しながら乾燥し、負極とセバレータと正極とを同時に接合し、平板状巻型積層構造電池体を作製した。

【0063】この平板状巻型積層構造電池体に、上記実施例1と同様に電解液を注入し、封口処理して電池を得た。

【0064】本実施例では、帯状のセバレータ間に帯状の正極を配置し、一方のセバレータの外側に負極を配置して巻き上げる例を示したが、逆に、帯状のセバレータ間に帯状の負極を配置し、一方のセバレータの外側に正極を配置して巻き上げる方法でも良い。

【0065】上記実施例25～27において、積層数を種々変化させたところ、積層数に比例して電池容量が増加した。

【0066】

【発明の効果】以上のように、請求項1ないし3に係る発明によれば、集電体に接着された活物質層をセバレータに接着する電池用接着剤であって、この接着剤が1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物を少なくとも1種含有することにより、この有機ビニル化合物が加熱されて架橋重合し硬化するので、広い温度範囲での電極-セバレータ間の接着性と、電池の充放電特性の高さを実現でき、薄型で広い温度範囲で信頼性が確保され、なおかつ充放電効率が高く実用的な電池を得ることができる。

【0067】請求項4に係る発明によれば、1分子中にビニル基を2個以上含む有機ビニル化合物に、反応触媒を混合してなるものであることによって、加熱による架橋重合を促進することができる。

【0068】請求項5に係る発明によれば、接着剤にリ

(8)

特開平10-289732

13

チウム塩、非プロトン性有機溶媒が含まれる場合、電池充放電特性が特に良くなる。

【0069】請求項6及び7に係る発明によれば、請求項1ないし5のいずれかに記載の電池用接着剤を用いて、1対の電極間にセパレータを接着してなる電極積層体を形成することにより、薄型で広い温度範囲で信頼性が確保され、なおかつ充放電効率が高く実用的な電池とすることができる。

【0070】請求項8ないし11に係る発明によれば、上記電極積層体を複数層備えることにより、多層構造としても、強固な外装を必要とせず、コンパクトで、かつ高性能で電池容量が大きな電池とすることができる。

【図面の簡単な説明】

*

14

*【図1】 本発明になる電池の一実施形態を説明する主要部断面模式図である。

【図2】 本発明になる電池の他の実施形態を説明する主要部断面模式図である。

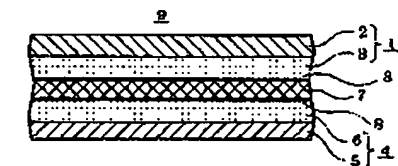
【図3】 本発明になる電池のさらに他の実施形態を説明する主要部断面模式図である。

【図4】 本発明になる電池のさらに他の実施形態を説明する主要部断面模式図である。

【符号の説明】

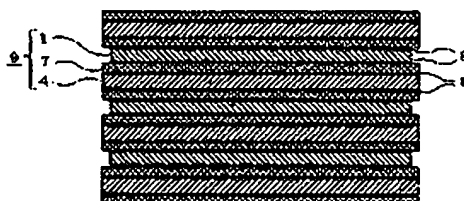
1 正極、2 正極集電体、3 正極活性物質層、4 負極、5 負極集電体、6 負極活性物質層、7 セパレータ、8 接着剤、9 電極積層体。

【図1】



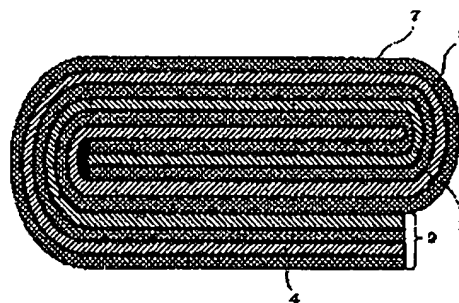
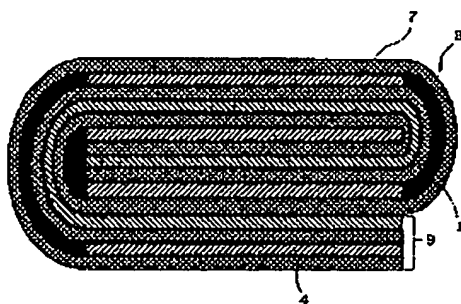
1: 正極
2: 正極集電体
3: 正極活性物質層
4: 負極
5: 負極集電体
6: 負極活性物質層
7: セパレータ (電解質層)
8: 接着剤
9: 電極積層体

【図2】



【図4】

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 浜野 浩司
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 塩田 久
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 相原 茂
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 白神 昭
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.